

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C03C 3/087</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/40320</b> (43) Date de publication internationale: 17 septembre 1998 (17.09.98)</p>									
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00508 (22) Date de dépôt international: 12 mars 1998 (12.03.98)  (30) Données relatives à la priorité:  <table border="0"> <tr> <td>197 10 289.1</td> <td>13 mars 1997 (13.03.97)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>97/05364</td> <td>30 avril 1997 (30.04.97)</td> <td>FR</td> </tr> <tr> <td>97/07521</td> <td>17 juin 1997 (17.06.97)</td> <td>FR</td> </tr> </table>  (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).  (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): EL KHIATI, Nathalie [FR/FR]; 66, rue Georges Pompidou, F-95170 Deuil la Barre (FR). GY, René [FR/FR]; 6, rue Arthur Rimbaud, F-93140 Bondy (FR). LE BOURHIS, Eric [FR/FR]; 24, rue des Sources, F-95200 Sarcelles Village (FR).  (74) Mandataire: LE CAM, Stéphane; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).</p>		197 10 289.1	13 mars 1997 (13.03.97)	DE	97/05364	30 avril 1997 (30.04.97)	FR	97/07521	17 juin 1997 (17.06.97)	FR	<p>(81) Etats désignés: BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, NO, PL, SG, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
197 10 289.1	13 mars 1997 (13.03.97)	DE									
97/05364	30 avril 1997 (30.04.97)	FR									
97/07521	17 juin 1997 (17.06.97)	FR									
<p>(54) Title: SODA-LIME-SILICA GLASS COMPOSITIONS AND APPLICATIONS (54) Titre: COMPOSITIONS DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE ET LEURS APPLICATIONS (57) Abstract The invention concerns a soda-lime-silica glass composition for the manufacture of substrates or panes, said composition having a coefficient <math>\phi</math> ranging from 0.50 to 0.85 N/(mm<sup>2</sup> °C) and a working temperature lower than 1200 °C. (57) Abrégé L'invention a pour objet une composition de verre de type silico-sodo-calci que destinée à la fabrication de substrats ou plaques, ladite composition de verre possédant un coefficient <math>\phi</math> compris entre 0,50 et 0,85 N/(mm<sup>2</sup> °C) et un point de travail inférieur à 1200 °C.</p>											

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	RS	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5

**COMPOSITIONS DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE****ET LEURS APPLICATIONS**

10

L'invention concerne des compositions de verre silico-sodo-calcique aptes à être transformées en ruban de verre dans lequel peuvent être découpées des plaques qui présentent notamment après traitement une résistance à la chaleur.

15

De telles plaques peuvent, plus particulièrement, être utilisées pour réaliser des vitrages anti-feu ou servir de substrats pour la fabrication d'écrans plasma, d'écrans électroluminescents, d'écrans à cathode froide (Field-Emission-Display).

20

Concernant plus particulièrement les vitrages résistants au feu selon les classes de résistance au feu G, ceux-ci sont constitués d'une feuille de verre trempée thermiquement et possèdent des propriétés d'un vitrage de sécurité.

25

Des vitrages résistants au feu selon des classes de résistance au feu G ainsi que leurs cadres et leurs fixations doivent résister, lors d'un essai de tenue au feu conforme à la norme DIN 4102 ou à la norme ISO/DIS 834-1, pendant un certain temps au passage du feu et de la fumée. Pendant ce temps, les vitrages ne doivent ni se briser sous l'effet des contraintes qui apparaissent suite aux gradients de température entre la surface du vitrage au contact de la chaleur, et le bord enchâssé, ni dépasser leur point de ramollissement, car ils perdraient leur stabilité et libéreraient ainsi l'ouverture. En fonction du temps en minutes pendant lequel ils résistent au feu, ils sont rangés dans les classes de résistance au feu G 30, G 60, G 90 ou G 120.

30

En général, les vitrages résistants au feu sont maintenus dans des cadres qui protègent, dans une mesure plus ou moins grande, le bord desdits vitrages

- 2 -

contre l'effet de la chaleur. Le gradient de température qui apparaît ainsi entre le milieu du vitrage et le bord engendre des contraintes de traction considérables dans la zone marginale et mène à une destruction des vitrages, si l'on ne prend pas de mesures particulières pour compenser ces contraintes de traction. Ces

5 mesures consistent en une trempe thermique des vitrages permettant d'induire de fortes contraintes initiales de compression dans la zone marginale. La trempe thermique permet de conférer au vitrage des propriétés supplémentaires de verre de sécurité lorsque la trempe est réalisée de telle sorte que, en cas de bris, le vitrage se fragmente en menus morceaux.

10 L'état de contraintes initiales est habituellement déterminé par le biais de la résistance à la flexion/traction obtenue par la trempe, conformément à la norme DIN 52303 ou à la norme EN 12150. Les expériences ont en l'occurrence révélé la nécessité d'assurer une résistance à la flexion/traction d'au moins 120 N/mm<sup>2</sup> pour que le vitrage résiste aux contraintes de traction engendrées par les

15 gradients de température au niveau du bord. Vu que des vitrages non trempés présentent une résistance de base à la flexion/traction d'environ 50 N/mm<sup>2</sup>, cela signifie qu'il est nécessaire d'augmenter cette résistance, par la trempe, d'au moins 70 N/mm<sup>2</sup>. La valeur de cette augmentation de la résistance à la flexion/traction correspond directement à la valeur des contraintes initiales

20 superficielles de compression.

On peut en outre augmenter le temps de résistance au feu en augmentant la profondeur d'insertion du vitrage dans le cadre. Dans le cas d'une résistance à la flexion/traction du vitrage de 120 N/mm<sup>2</sup> et d'une profondeur d'insertion de 10 mm, le vitrage est par exemple conforme à la classe de résistance au feu

25 G 30, alors qu'une profondeur d'insertion de 20 mm permet d'atteindre la classe de résistance au feu G 90.

Des vitrages en verre flotté habituel (verre de silice à base de soude et de chaux) peuvent être trempés de manière appropriée au moyen d'installations de trempe traditionnelles, vu que ces compositions de verre présentent des

30 coefficients de dilatation thermique relativement élevés supérieurs à  $85 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . Le verre flotté habituel permet d'atteindre des résistances à la flexion/traction pouvant aller jusqu'à 200 N/mm<sup>2</sup>. Sous l'effet des contraintes de traction engendrées par les gradients de température, les vitrages ne se brisent par

- 3 -

conséquent pas si la profondeur d'insertion est d'environ 10 mm, mais ils perdent leur stabilité à cause de leur température de ramollissement relativement basse d'environ 730°C. Des vitrages trempés en verre flotté sont donc conformes, dans des conditions d'installation normales, tout au plus à la classe de résistance au feu G 30.

Toutefois, on connaît également des vitrages monolithiques de la classe de résistance au feu G 60 et de classes plus élevées. Ces vitrages sont constitués de compositions de verre ayant une température de ramollissement élevée supérieure à 815°C et présentent, de ce fait, un long temps de résistance lors d'un essai de tenue au feu. Dans ce cas, des verres à base de borosilicate et d'aluminosilicate résistants à la chaleur s'avèrent particulièrement appropriés. Toutefois, ces types de verre doivent également être trempés par voie thermique pour pouvoir résister aux fortes contraintes de traction qui apparaissent dans la zone marginale lors d'un essai de tenue au feu.

L'emploi de la trempe thermique pour des vitrages coupe-feu dont les compositions de verre sont à base de borosilicate ou d'aluminosilicate résistants à la chaleur est connu de par les documents DE 23 13 442 B2 et US 3 984 252. Suivant ces documents, seuls conviennent pour la trempe des verres dont le produit de la dilatation thermique  $\alpha$  et du module d'élasticité E atteint 1 à 5 kp.cm<sup>-2</sup>.°C<sup>-1</sup>, c'est-à-dire des verres à base de borosilicate ou d'aluminosilicate à dilatation thermique de  $\alpha_{20-300} = 30$  à  $65.10^{-7}$ °C<sup>-1</sup>. Toutefois, la trempe nécessaire au niveau du bord de ces vitrages ne peut être réalisée au moyen des installations de trempe à l'air habituelles, mais fait appel à un procédé particulier dans lequel les vitrages sont disposés, au cours du chauffage, entre des carreaux céramiques légèrement plus petits, de telle sorte que le bord du vitrage dépasse des carreaux céramiques et soit donc refroidi plus rapidement, alors que le milieu du vitrage refroidit plus lentement sous l'effet des carreaux céramiques. La trempe nécessaire au niveau du bord peut certes être obtenue de cette manière, mais les vitrages ainsi fabriqués ne présentent aucune des propriétés du verre de sécurité.

Il est connu de par le document EP-A-638 526 d'utiliser, pour la fabrication de vitrages coupe-feu monolithiques, des compositions de verre qui ont un

- 4 -

coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  compris entre 30 et  $60 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ , un coefficient  $\varphi$  compris entre 0,3 et 0,5 N/(mm<sup>2</sup>.K), un point de ramollissement (= température pour une viscosité de  $10^{7,6}$  Poises) supérieur à 830°C et un point de travail (= température pour une viscosité de  $10^4$  Poises) compris entre 1190° et 1260°C.

- 5 Le coefficient  $\varphi$  ou tension thermique spécifique est la grandeur spécifique du verre calculée à partir du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ , du module d'élasticité E et du coefficient de Poisson  $\mu$  suivant la formule  $\varphi = \alpha \cdot E / (1 - \mu)$ . Des vitrages présentant ces propriétés physiques peuvent acquérir, dans une installation de trempe à l'air traditionnelle, aussi bien les contraintes initiales de
- 10 compression nécessaires au niveau du bord que les contraintes de trempe exercées sur toute la surface et nécessaires pour obtenir une fragmentation en menus morceaux, de sorte qu'aucune mesure particulière n'est nécessaire pour la trempe et que le processus de fabrication en est ainsi considérablement simplifié. Des vitrages présentant ces propriétés physiques contiennent toutefois
- 15 nécessairement du B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub> en des quantités qui compliquent le processus de fusion et le processus de transformation. Ces vitrages ne peuvent ainsi pas être fabriqués suivant le procédé de flottage qui a prouvé sa rentabilité exceptionnelle, étant donné que leur point de transformation est trop élevé et que la fusion requiert en outre des mesures particulières.

- 20 On connaît de par le document FR-2 389 582 des compositions de verre à base de borosilicate prévues, certes, pour une utilisation dans des vitrages coupe-feu qui, en raison de leur point de transformation relativement bas, peuvent fondre suivant le procédé de flottage et également être trempés au moyen d'installations de trempe habituelles. Ces verres contiennent toutefois
- 25 11,5 à 14,5% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et présentent en outre des propriétés physiques semblables à celles des verres connus de par le document EP-A-638 526. Même dans le cas de ces verres, les contraintes initiales de compression et la résistance à la flexion/traction pouvant être atteintes par la trempe à l'air sont
- limitées à des valeurs relativement basses et ces verres présentent de surcroît
- 30 les difficultés et inconvénients connus lors de la fusion de verres à base de borosilicate.



- 5 -

En ce qui concerne la fabrication des écrans émissifs du type écrans plasma, le substrat est soumis à plusieurs traitements thermiques qui ont pour but de stabiliser les dimensions dudit substrat et de fixer une série de couches de différents composés, tels que des émaux, déposées sur sa surface. La  
5 fixation de ces couches d'épaisseurs plus ou moins importantes nécessite que le substrat soit porté à des températures supérieures à 550°C. Si le coefficient de dilatation du verre silico-sodo-calcique utilisé est du même ordre de grandeur que celui des composés déposés sur sa surface, sa tenue en température est insuffisante et il est nécessaire de le poser sur une dalle  
10 rectifiée lors des traitements thermiques pour éviter toute déformation.

De nouvelles familles de compositions de verre ont été mises au point et décrites dans le brevet WO-96/11887, afin de pallier à ces inconvénients, notamment afin de pouvoir fabriquer des plaques ou substrats à déformation  
quasiment nulle lors de traitements thermiques de l'ordre de 550 à 600°C et  
15 aptes à présenter, par trempe thermique, des niveaux de contraintes comparables à ceux obtenus avec du verre silico-sodo-calcique standard.

Il apparaît toutefois que ces verres peuvent présenter des casses lors du dépôt de certaines couches, y compris lorsque les méthodes de dépôt de ces couches conduisent à des températures locales du verre ne dépassant pas une  
20 centaine de degrés Celsius.

Les inventeurs se sont ainsi donnés pour mission de remédier à ces casses qui bien que peu fréquentes, perturbent les installations de fabrication.

L'invention a pour but de nouvelles compositions de verre permettant de fabriquer des substrats dont la déformation reste quasi-nulle lorsqu'ils sont  
25 soumis à des températures de l'ordre de 600°C et qui ne se détériorent pas lors du dépôt de couches à leur surface, c'est-à-dire qui ne se cassent pas immédiatement et qui ne présentent pas de défaut pouvant conduire à une casse ultérieure.

L'invention a également pour but de nouvelles compositions de verre pour  
30 la réalisation de vitrages résistant au feu selon les classes de résistance au feu G qui, d'une part puissent être trempés thermiquement au moyen d'installations classiques et qui, d'autre part puissent être fondus sans problèmes économiques

- 6 -

et/ou technologiques et qui puissent être transformés en verre plat selon le procédé « float ».

L'invention a encore pour but des compositions de verre qui permettent la fabrication de vitrages dont l'aspect et les propriétés optiques sont comparables à ceux du verre flotté connu.

Ces buts sont atteints selon l'invention par une composition de verre destinée à la fabrication de substrat thermiquement stable, ladite composition de verre possédant un facteur de tension thermique ou coefficient  $\varphi$  compris entre 0,5 et 0,85 N/(mm<sup>2</sup>.°C) et un point de travail ou de transformation (viscosité = 10<sup>4</sup> dPa.S) inférieur à 1200°C.

Comme énoncé précédemment, le coefficient  $\varphi$  est défini selon la relation:

$$\varphi = \alpha \cdot E / 1 - \mu \text{ avec :}$$

$\alpha$  : coefficient de dilatation

E : module d'élasticité

15  $\mu$  : coefficient de poisson

Le module d'élasticité et le coefficient de poisson sont déterminés par le test suivant : une éprouvette de verre de dimensions 100 x 10 mm<sup>2</sup> et d'épaisseur inférieure à 6 mm est mis en flexion 4 points dont les appuis extérieurs sont séparés de 90 mm et les appuis intérieurs de 30 mm. Une  
20 jauge de contrainte est collée au centre de la plaque de verre. On en déduit les déplacements principaux (dans la longueur de la plaque et dans sa largeur). De la force appliquée on calcule la contrainte appliquée. Les relations entre contrainte et déplacements principaux permettent de déterminer le module d'élasticité et le coefficient de poisson.

25 Selon une variante préférée de l'invention, les compositions de verre selon l'invention ont un point de ramollissement (viscosité = 10<sup>7,6</sup> poises) supérieur à 750°C. De préférence également, le point de travail des compositions de verre selon l'invention est inférieur à 1190°C.

Dans une variante avantageuse de l'invention, le coefficient de dilatation  
30 thermique  $\alpha_{20-300}$  des compositions de verre est compris entre 60 et 88.10<sup>-7</sup>°K<sup>-1</sup>, et de préférence inférieur à 85.10<sup>-7</sup>°K<sup>-1</sup>.



- 7 -

De préférence encore et plus particulièrement dans le cas de la réalisation de vitrages anti-feu, la composition de verre selon l'invention vérifie la relation :

$$\varphi^2 \cdot c/a < 2 \text{ MPa}^2/\text{°C}^2$$

La valeur « c/a » est définie par le test de fragilité décrit ci-après : le verre  
5 est d'abord recuit afin d'éliminer les contraintes résiduelles. Le verre est porté à son point de recuit (« Annealing Point ») pendant 1 heure puis descendu à 2°C/min à température ambiante. L'éprouvette de verre à tester est indentée sous une charge de 200 g pendant 30 secondes à température ambiante. La mesure des diagonales de l'empreinte Vickers, ainsi que la taille des fissures  
10 radiales (Lawn et Marshall, J. Am. Cer. Soc. 62 - 347-350 (1979) ; Sehgal et al, J. Mat. Sci. Let. 14 - 167-169 (1995)) est réalisée 72 heures après indentation. Le rapport c/a longueur des fissures radiales/demi diagonale est mesuré sur 10 indentations afin d'obtenir une statistique suffisante.

De façon préférée, la composition de verre selon l'invention vérifie :

15 
$$\varphi^2 \cdot c/a > 0,70 \text{ MPa}^2/\text{°C}^2$$

De préférence encore, le produit  $\varphi^2 \cdot c/a$  est supérieur à 1 et de préférence inférieur à 1,8.

Dans une réalisation de l'invention et plus particulièrement dans le cas de la réalisation de substrats pour des écrans plasma, la composition possède un  
20 strain point supérieur à 570°C et de préférence supérieur à 600°C. Plus particulièrement également pour des applications de type écran plasma, le coefficient  $\varphi$  est compris entre 0,75 et 0,85, et de préférence inférieur à 0,8.

Pour des applications vitrage anti-feu, le coefficient  $\varphi$  est avantageusement inférieur à 0,8 et de préférence supérieur à 0,7.

25 Les inventeurs ont su mettre en évidence que des verres présentant les propriétés conformes à l'invention non seulement peuvent fondre relativement bien, mais en plus conviennent particulièrement à la fabrication de vitrages monolithiques résistant au feu, dans la mesure où, même dans le cas de la trempe à l'air traditionnelle, ils présentent une résistance à la flexion/traction  
30 nettement supérieure à celle des verres à base de borosilicate et d'aluminosilicate connus pour la fabrication de vitrages résistant au feu. Grâce à leur coefficient de dilatation thermique et à leur coefficient  $\varphi$  plus élevés, il est

- 8 -

possible, en effet, d'obtenir, au moyen d'installations de trempe habituelles, des résistances à la flexion/traction nettement plus grandes, c'est-à-dire des contraintes initiales de compression nettement plus fortes, de manière à augmenter sensiblement la résistance à la différence de température pouvant être atteinte entre le bord froid encastré et le milieu du vitrage chaud. En outre, il est apparu que la résistance de ces verres était tout-à-fait suffisante pour satisfaire à la classe de résistance au feu G 30 même dans le cas d'une profondeur d'insertion dans le cadre de 10 mm. Les verres utilisés conformément à l'invention permettent toutefois également d'atteindre les classes supérieures de résistance au feu G 60, G 90 voire même G 120, lorsque le cas échéant, on utilise des vitrages de plus forte épaisseur et un cadre dans lequel ils sont enchâssés plus profondément, c'est-à-dire un cadre qui recouvre le bord du vitrage dans une plus grande mesure, par exemple jusqu'à 25 mm.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la composition de verre comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

	SiO <sub>2</sub>	55 - 75 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 7 %
	ZrO <sub>2</sub>	0 - 8 %
	Na <sub>2</sub> O	5 - 10 %
20	K <sub>2</sub> O	0 - 8 %
	CaO	8 - 12 %

Selon une autre réalisation de l'invention, la composition de verre comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

	SiO <sub>2</sub>	55 - 75 %
25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 7 %
	ZrO <sub>2</sub>	0 - 8 %
	Na <sub>2</sub> O	2 - 8 %
	K <sub>2</sub> O	2 - 8 %
	CaO	4 - 11 %
30	MgO	0 - 4 %

Selon une autre variante et plus particulièrement dans le cas de la fabrication de substrats pour écrans émissifs, la composition de verre selon l'invention possède un coefficient  $\varphi$  inférieur 0,84 N/(mm<sup>2</sup>.°C), sa

- 9 -

température inférieure de recuisson (strain point) étant supérieure à 507°C et sa résistivité électrique étant telle que  $\log \rho_{(250^\circ\text{C})}$  soit supérieur à 6,6.

Il est communément admis que le verre n'a plus aucun comportement visqueux au-dessous d'une température caractéristique appelée température inférieure de recuisson (strain point), qui correspond à une viscosité de l'ordre de  $10^{14,5}$  poises. De ce fait, cette température est un point de repère intéressant pour évaluer la tenue en température d'un verre.

Il s'est avéré lors des essais que notamment la combinaison de ces valeurs de températures inférieures de recuisson et du coefficient  $\varphi$  autorisent la réalisation de substrat ou plaque thermiquement stable et ne subissant aucune détérioration ou casse durant les phases de traitement pour le dépôt de couches. Les valeurs de résistivité électrique limitent notamment la diffusion dans le verre par exemple d'ions argent contenus dans les couches déposées à la surface du substrat.

Selon une réalisation préférée de l'invention, le coefficient de dilatation de la composition de verre est compris entre 65 et  $88.10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ . De telles valeurs sont intéressantes notamment pour leur compatibilité avec celles des frites de verre habituellement utilisées pour réaliser par exemple des barrières pour les écrans plasma.

De préférence encore, le coefficient de dilatation est compris entre 80 et  $85.10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ .

Une composition de verre plus particulièrement avantageuse selon l'invention, notamment en termes de résistance à des casses thermiques et de coût présente un coefficient  $\varphi$  inférieur à  $0,8 \text{ N}/(\text{mm}^2.^\circ\text{C})$  et de préférence encore supérieur à  $0,7 \text{ N}/(\text{mm}^2.^\circ\text{C})$ .

Egalement pour diminuer le coût de la composition de verre, celle-ci présente avantageusement une température inférieure de recuisson (strain point) inférieure à 590°C et de préférence inférieure à 580°C.

Avantageusement encore et notamment pour diminuer la compaction du substrat lors de traitement à des températures relativement élevées, la composition de verre présente une température inférieure de recuisson (strain point) supérieure à 530°C et de préférence supérieure à 550°C. De

- 10 -

telles valeurs de températures inférieures de recuisson autorisent une bonne maîtrise et une bonne précision des dépôts pouvant être effectués à des températures de l'ordre de 600°C.

De préférence encore la résistivité électrique de la composition de verre selon l'invention est telle que  $\log \rho_{(250^{\circ}\text{C})}$  est supérieure à 8 ; cela permet de mieux prévenir encore la diffusion dans le verre d'ions provenant des couches déposées.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la composition de verre comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes:

SiO <sub>2</sub>	55 - 75 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 5 %
ZrO <sub>2</sub>	3 - 8 %
Na <sub>2</sub> O	4,5 - 8 %
K <sub>2</sub> O	3,5 - 7,5%
CaO	7 - 11 %

Les différentes familles de compositions de verre selon l'invention présentent notamment l'avantage de pouvoir être fondues et transformées en ruban de verre selon le procédé float à des températures voisines de celles adoptées pour la fabrication de verre silico-sodo-calcique classique.

A cet égard SiO<sub>2</sub> joue un rôle essentiel. Dans le contexte de l'invention la teneur en SiO<sub>2</sub> ne doit pas excéder environ 75% ; au-delà, la fusion du mélange vitrifiable et l'affinage du verre nécessitent des températures élevées qui provoquent une usure accélérée des réfractaires des fours. Au-dessous de 55% en poids de SiO<sub>2</sub>, la stabilité des verres selon l'invention est insuffisante.

L'alumine joue un rôle de stabilisant. Cet oxyde augmente dans une certaine mesure la résistance chimique du verre et favorise l'augmentation de la température inférieure de recuisson. Le pourcentage de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'excède avantageusement pas 5%, et de préférence encore 3%, notamment pour ne pas augmenter dans des proportions inacceptables la viscosité du verre aux températures élevées.

- 11 -

- ZrO<sub>2</sub> joue également un rôle de stabilisant. Cet oxyde augmente dans une certaine mesure la résistance chimique du verre et favorise l'augmentation de la température inférieure de recuisson. Le pourcentage de ZrO<sub>2</sub> ne doit pas excéder 8% sous peine de rendre trop difficile la fusion. Si cet oxyde est difficile à fondre, il présente l'avantage de ne pas augmenter la viscosité des verres selon l'invention aux températures élevées, dans les mêmes proportions que SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'oxyde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut également être présent avec une teneur d'au plus 3%, et de préférence inférieure à 2%. Cet oxyde permet de fluidifier le verre sans abaisser le strain point.
- 10 D'une façon globale, la fusion des verres selon l'invention reste dans des limites de températures acceptables, sous réserve que la somme des teneurs des oxydes SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub> demeure égale ou inférieure à 75%. Par limites acceptables, il faut entendre que la température du verre correspondant à  $\log \eta = 2$  ne dépasse pas environ 1550°C et de préférence
- 15 1510°C.
- Par ailleurs, il est apparu que ces verres conduisent à une faible corrosion des réfractaires, du type AZS (alumine-zircone-silice), habituellement utilisés dans ce type de four. Ces verres garantissent ainsi une optimisation de la durée d'utilisation du four.
- 20 D'autre part, les compositions de verre selon l'invention présentent un écart suffisant entre la température de formage du verre et sa température de liquidus ; en effet, dans la technique du verre flotté en particulier, il est important que la température de liquidus du verre demeure égale ou inférieure à la température correspondant à  $\log \eta = 3,5$ , ce qui est
- 25 le cas des verres selon l'invention. Cet écart est avantageusement d'au moins 10°C à 30°C. Ces écarts ou paliers de travail qui pourraient paraître « étroits » pour des verres standards silico-sodo-calciques destinés à fabriquer des vitrages, sont ici suffisants pour assurer un formage de qualité sans adopter des conditions trop extrêmes pour le fonctionnement du four.
- 30 Il s'agit en effet de verres assez particuliers, pour des applications de type haute technologie à haute valeur ajoutée, comme les écrans plasma où l'on peut « se permettre » un contrôle et une adéquation très précise du

- 12 -

fonctionnement du four : on reste dans des paliers de travail « accessibles » sans bouleversement ou prise de risque quant au four.

L'influence des autres oxydes sur l'aptitude des verres selon l'invention à être fondus et flottés sur un bain métallique, ainsi que sur leurs propriétés, est la suivante : les oxydes  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  permettent de maintenir la température de fusion des verres selon l'invention et leurs viscosités aux températures élevées dans les limites indiquées précédemment. Pour ce faire, la somme des teneurs de ces oxydes demeure supérieure à 8%, et de préférence supérieure à 10%. Par rapport à un verre silico-sodo-calcique ordinaire, la présence simultanée de ces deux oxydes dans les verres selon l'invention, parfois dans des proportions voisines, permet d'augmenter considérablement leur résistance chimique, plus précisément leur résistance hydrolytique, ainsi que leur résistivité électrique. L'augmentation de la résistivité électrique des verres permet de diminuer la diffusion d'ions, par exemple d'argent, dans le verre provenant des couches déposées à la surface des substrats, notamment dans le cas de la réalisation d'écrans plasma. L'augmentation de la résistivité électrique des verres est également intéressante dans certaines applications, plus précisément lorsqu'ils servent de substrat pour les écrans à cathode froide. Dans ces écrans prennent naissance des champs électriques de surface qui provoquent une concentration localisée d'électrons. Cette concentration peut provoquer en réaction une migration indésirable des alcalins si la résistivité du verre est insuffisante, comme dans le cas d'un verre silico-sodo-calcique ordinaire.

Si les deux types d'oxydes alcalins  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  sont nécessaires, en revanche, s'il l'on veut en augmenter la teneur globale, il est préférable de favoriser une augmentation en  $\text{K}_2\text{O}$ , qui présente l'avantage de fluidifier le verre sans abaisser le strain point, sans être donc trop pénalisant sur les propriétés de dureté du verre après formage. De plus,  $\text{K}_2\text{O}$  favorise une diminution du module d'élasticité dans les compositions de verre selon l'invention. On prévoit ainsi avantageusement, de préférence, un rapport de pourcentages pondéraux  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  d'au moins 1,2, et de préférence d'au moins 1,4.



- 13 -

Il est également possible de prévoir d'incorporer de l'oxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}$  dans la composition de verre selon l'invention, notamment en tant qu'agent fondant, dans des teneurs pouvant atteindre 3% et de préférence ne dépassant pas 1%.

5 Les oxydes alcalino-terreux introduits dans les verres selon l'invention ont pour effet globalement d'élever la température inférieure de recuisson, c'est la raison pour laquelle la somme de leurs teneurs pondérales doit être au moins égale à 12%. Au-delà de 20% environ l'aptitude des verres à dévitrifier peut s'amplifier dans des proportions incompatibles avec le  
10 procédé de flottage sur bain métallique. Afin de maintenir la dévitrification des verres dans des limites acceptables leurs teneurs pondérales en  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  ne doivent pas excéder respectivement 12 et de préférence 11%, et 5%. La teneur en  $\text{MgO}$  est, de préférence, égale ou inférieure à 2%.

$\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  et à un degré moindre  $\text{SrO}$  permettent d'élever la  
15 température inférieure de recuisson ;  $\text{BaO}$  et  $\text{SrO}$  permettent d'augmenter la résistance chimique des verres selon l'invention ainsi que leur résistivité. Les alcalino-terreux ont également pour effet de diminuer la température de fusion ainsi que la viscosité des verres aux températures élevées.

$\text{BaO}$  est toutefois présent de préférence avec une teneur inférieure à  
20 2% ; ces faibles teneurs permettent de limiter la formation de cristaux de sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$ , qui s'avère pénalisante sur le plan de la qualité optique. Si une absence totale de  $\text{BaO}$  n'est pas exclue, une faible teneur est préférée du fait des propriétés de  $\text{BaO}$  précédemment énoncées. Lorsque  $\text{BaO}$  est présent, il est encore possible d'adapter légèrement les conditions  
25 de traitements thermiques du substrat pour les rendre défavorables à la formation de cristaux de  $\text{BaSO}_4$ .

Les avantages présentés par les compositions de verre selon l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples présentés ci-après.

Les premiers exemples concernent plus particulièrement des  
30 compositions destinées à la fabrication de vitrage anti-feu.

On réalise une composition de verre comprenant les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes, la première colonne indique les valeurs de consigne et la deuxième colonne les valeurs mesurées:

- 14 -

		Consigne	Mesurées
	SiO <sub>2</sub>	69,60 %	69,60 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90 %	0,90 %
	ZrO <sub>2</sub>	2,60 %	2,62 %
5	Na <sub>2</sub> O	7,10 %	7,07 %
	K <sub>2</sub> O	2,90 %	2,91 %
	CaO	10,50 %	10,50 %
	MgO	2,00 %	1,98 %
	SrO	3,90 %	3,86 %
10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,15 %	0,055 %
	Autres oxydes	<0,50 %	0,505 %

La composition de verre présente les propriétés suivantes :

	↪ coefficient $\varphi$ :	0,77 N/(mm <sup>2</sup> .°C)
	↪ coefficient de dilatation $\alpha_{20-300}$ :	$76,6.10^{-7} \text{°C}^{-1}$
15	↪ module d'élasticité :	$78,6.10^3 \text{ N/mm}^2$
	↪ coefficient de poisson :	0,22
	↪ $\varphi^2.c/a$	$1,64 \text{ MPa}^2/\text{°C}^2$
	↪ Point de ramollissement :	805°C
	↪ Température de liquidus $T_{\text{liq}}$ :	1160°C
20	↪ Température correspond à viscosité telle que $\log \eta = 2$ ; $T_{\log \eta=2}$	1500°C
	↪ Température correspond à viscosité telle que $\log \eta = 3,5$ ; $T_{\log \eta=3,5}$	1176°C
	↪ Température correspond à viscosité telle que $\log \eta = 4$ ; $T_{\log \eta=4}$	1100°C
25	↪ Densité	2,59
	↪ TL	84,48 %
	↪ TE	81,46 %

Il apparaît tout d'abord, au vu de la température de liquidus, de  $T_{\log \eta=2}$ , qui est la température dans le bain de fusion et de  $T_{\log \eta=3,5}$ , qui est la température choisie d'entrée du verre sur le bain de métal en fusion, que la composition de

- 15 -

verre peut être fondue dans un four de fusion, et que le formage sur bain d'étain (procédé « float ») ne pose pas de problème.

Des feuilles de verre ont ainsi été réalisées avec des épaisseurs comprises entre 5 et 10 mm. Après avoir été soumises à un doucissage au niveau des bords, les feuilles de verre ont été trempées en position horizontale dans une installation de trempe à l'air habituelle.

Les feuilles de verre ont ensuite été enchâssées dans des cadres avec des profondeurs de feuillure variant de 10 mm à 25 mm.

Il s'est avéré que les vitrages ainsi réalisés selon l'invention ont montré lors d'essais de tenue au feu conforme à la norme DIN 4102 ou à la norme ISO/DIS 834-1, qu'ils satisfaisaient aux conditions des classes de résistance au feu G30 à G120 en fonction de leur épaisseur et de la profondeur de la feuillure du cadre.

La composition de verre décrite ci-après qui peut également être fondue et obtenue sous forme d'un ruban selon la technique float, peut également être utilisée pour la réalisation de vitrage anti-feu satisfaisant aux conditions des classes de résistance feu G :

	SiO <sub>2</sub>	74,40 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95 %
20	Na <sub>2</sub> O	9,05 %
	K <sub>2</sub> O	0,45 %
	CaO	9,10 %
	MgO	5,65 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10 %
25	Autres oxydes	0,30 %

Elle présente les propriétés suivantes :

	↪ coefficient $\varphi$ :	0,71 N/(mm <sup>2</sup> .°C)
	↪ coefficient de dilatation $\alpha_{20-300}$ :	75,6.10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup>
	↪ module d'élasticité :	75,4.10 <sup>3</sup> N/mm <sup>2</sup>
30	↪ coefficient de poisson :	0,20
	↪ $\varphi^2.c/a$	1,56 MPa <sup>2</sup> /°C <sup>2</sup>

- 16 -

- Les compositions de verre décrites dans le tableau ci-après peuvent également être fondues et obtenues sous forme d'un ruban de verre selon la technique float et peuvent être utilisées pour la réalisation de vitrages anti-feu satisfaisant aux conditions des classes de résistance au feu G. Les compositions
- 5 de verre présentées dans ce tableau présentent, par rapport aux précédentes, un point de ramollissement (Littleton) encore supérieur, ce qui améliore encore la tenue au feu.

SiO <sub>2</sub>	70	66,1	65,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0,5	0,5
ZrO <sub>2</sub>	3	6,5	6,5
MgO	2	1	2
CaO	6	7	5
SrO	8,5	7,5	9
BaO	0	0	0
Na <sub>2</sub> O	5	5	5
K <sub>2</sub> O	5,4	5,9	6,4
Point de ramollissement °C	811	825	821
Strain Point °C	577	581	574
Coefficient de dilatation $\alpha_{20-300} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	77,8	78	80
Module d'élasticité $10^3 \text{ N/mm}^2$	75	76,7	76
Coefficient $\varphi \text{ N/(mm}^2\text{.}^{\circ}\text{C)}$	0,75	0,77	0,78
Tlog $\eta = 3,5 \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	1182	1197	1191
Tlog $\eta = 2 \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	1528	1522	1515

- La seconde série d'exemples concernent plus particulièrement des compositions de verre destinées à la fabrication de substrat pour écrans plasma. Ces exemples sont rassemblés dans le tableau joint en annexe.
- 10

- Dans ce tableau, sont regroupées, pour chacun de ces exemples, les formulations chimiques avec les teneurs exprimées en pourcentages pondéraux, les valeurs de coefficient  $\varphi$  exprimées en  $\text{N/(mm}^2\text{.}^{\circ}\text{C)}$ , les
- 15 valeurs de température inférieure à la température de recuisson des verres (dite strain point)  $T_{i,r}$ , les coefficients de dilatation thermique  $\alpha_{(25-300^{\circ}\text{C})}$  des

- 17 -

verres en  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ , le log de leurs résistivités en ohm.cm  $\log \rho$ , leurs températures de liquidus  $T_{\text{liq}}$ , leurs températures à des viscosités en poises correspondant respectivement à  $\log \eta = 2$  et  $\log \eta = 3,5$ ,  $T_{\log \eta = 2}$  et  $T_{\log \eta = 3,5}$ . Toutes les températures sont exprimées en degrés Celsius.

5 Des essais réalisés et/ou des données de l'annexe, et plus particulièrement des trois dernières lignes, lorsque les mesures ont été faites, qui indiquent des températures correspondant pour la première, à la viscosité  $T_{\log \eta = 2}$ , qui est la température dans le bain de fusion, pour la  
10 verre sur le bain de métal en fusion et enfin pour la troisième au liquidus, on vérifie tout d'abord que les verres selon l'invention peuvent être fondus dans un four de fusion et que leur formage sur bain d'étain ne pose pas de problème.

Des verres selon l'invention ont ainsi pu être obtenus selon la  
15 technique float sous la forme de ruban d'épaisseur contrôlée, pouvant varier de 0,5 à 10 mm. Des feuilles de verre ont ensuite été découpées au format voulu, et soumises à un traitement thermique ayant notamment pour objet de stabiliser les dimensions desdites feuilles. Sur ces feuilles ont ensuite été déposées des couches telles que celles conduisant à la réalisation d'écrans  
20 plasma.

Tout d'abord, les substrats ont montré une stabilité thermique tout à fait satisfaisante. Par ailleurs, au cours des traitements de dépôt de couches, il n'est apparu aucune casse desdits substrats.

Les compositions de verre ainsi présentées selon l'invention satisfont  
25 donc aux exigences fixées, c'est-à-dire qu'elles permettent de réaliser des substrats ou plaques stables thermiquement et présentant une résistance aux casses thermiques accrue par rapport aux verres déjà connus.

**ANNEXE**

Composition	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	68	65	64,5	65	67,5	64,5	66	65	69	67,5	69,5	70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	1	1	1	1	0	1	0	0	1	0,5
ZrO <sub>2</sub>	4	7,5	7	6	3	6,5	6,5	6,5	4	4,5	3	3
Na <sub>2</sub> O	5	5	5	5,5	5	7,5	7	9	6	5	6,5	6,5
K <sub>2</sub> O	7,5	7,5	7,5	7,5	7	5,5	4,5	4	4	6	3,5	3,5
CaO	11	11	11	10,5	10,5	10	11	9,5	11	11	11	11
MgO	0,5	0	0	0	1,5	2	2	2	2	2	2	1,5
BaO	0	0	0	0	1,5	0	0	0	0	0	0	0
SrO	4	4	4	3,5	4	3	3	3	4	3,5	3,5	4
φ	0,75	0,79	0,79	0,79	0,75	0,79	0,8	0,8	0,74	0,76	0,75	0,73
T <sub>i.r.</sub>	580	583	581	582	573	567	570	558	-	-	-	-
logp (250°C)	-	-	-	-	-	7,9	-	-	-	-	-	-
α	82	81	81	81	81	79,8	80,1	83,2	78,1	77,4	73,1	75,5
T <sub>logη=2</sub>	1496	1491	1497	1491	1498	1500	1490	1480	1490	1485	1500	1498
T <sub>logη=3,5</sub>	1171	1186	1189	1186	1171	1185	1175	1170	1170	1173	1180	1169
T <sub>liq</sub>	-	-	-	-	-	1120	1140	1090	-	-	-	-

"-": valeur non mesurée



**REVENDICATIONS**

1. Composition de verre de type silico-sodo-calcique destinée à la fabrication de substrats ou plaques, **caractérisée en ce que** la composition de verre possède un coefficient  $\varphi$  compris entre 0,50 et 0,85 N/(mm<sup>2</sup>°C), un point de travail inférieur à 1200°C.

2. Composition de verre selon l'une des revendications 1, **caractérisée en ce qu'elle** possède un point de ramollissement supérieur à 750°C.

3. Composition de verre selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le point de travail est inférieur à 1190°C.

4. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le coefficient de dilatation thermique  $\alpha_{20-300}$  est compris entre 60 et 88.10<sup>-7</sup>°C.

5. Composition de verre de type silico-sodo-calcique destinée à la fabrication de substrats ou plaques selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** vérifie la relation :

$$\varphi^2 \cdot c/a < 2 \text{ MPa}^2/\text{°C}^2$$

6. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** vérifie la relation :

$$0,70 \text{ MPa}^2/\text{°C}^2 < \varphi^2 \cdot c/a$$

7. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** possède un strain point supérieur à 570°C et de préférence supérieur à 600°C.

8. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO <sub>2</sub>	55 - 75 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 7 %
ZrO <sub>2</sub>	0 - 8 %
Na <sub>2</sub> O	5 - 10 %
K <sub>2</sub> O	0 - 8 %
CaO	8 - 12 %

- 20 -

9. Composition de verre selon la revendication 8, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO <sub>2</sub>	69,60 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90 %
ZrO <sub>2</sub>	2,60 %
Na <sub>2</sub> O	7,10 %
K <sub>2</sub> O	2,90 %
CaO	10,50 %
MgO	2,00 %
SrO	3,90 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,15 %
Autres oxydes	<0,50 %

10. Composition selon la revendication 8, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO <sub>2</sub>	74,40 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95 %
Na <sub>2</sub> O	9,05 %
K <sub>2</sub> O	0,45 %
CaO	9,10 %
MgO	5,65 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10 %
Autres oxydes	0,30 %

11. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO <sub>2</sub>	55 - 75 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 7 %
ZrO <sub>2</sub>	0 - 8 %
Na <sub>2</sub> O	2 - 8 %
K <sub>2</sub> O	2 - 8 %
CaO	4 - 11 %
MgO	0 - 4 %

- 21 -

12. Composition de verre destinée à la fabrication de substrat ou de plaque thermiquement stable selon la revendication 1 à 4, **caractérisée en ce qu'elle** possède un coefficient  $\varphi$  inférieur à 0,84, **en ce que** son strain point est supérieur à 507°C, **et en ce que** sa résistivité électrique est telle que  $\log \rho_{(250^{\circ}\text{C})}$  soit supérieure à 6,6.

13. Composition de verre selon la revendication 12, **caractérisée en ce que** le coefficient  $\varphi$  est inférieur à 0,84, et de préférence supérieur à 0,75.

14. Composition de verre selon la revendication 12 ou 13, **caractérisée en ce que** son strain point est compris entre 530 et 590°C, et de préférence entre 550 et 580°C.

15. Composition de verre selon l'une des revendications 12 à 14, **caractérisée en ce que** sa résistivité électrique est telle que  $\log \rho_{(250^{\circ}\text{C})}$  soit supérieure à 8.

16. Composition selon l'une des revendications 12 à 15, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes:

SiO <sub>2</sub>	55 - 75 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 5 %
ZrO <sub>2</sub>	3 - 8 %
Na <sub>2</sub> O	4,5 - 8 %
K <sub>2</sub> O	3,5 - 7,5 %
CaO	7 - 11 %

17. Utilisation des compositions de verre telles que définies par l'une quelconque des revendications précédentes pour la fabrication de vitrages monolithiques résistant au feu selon les classes de résistance au feu G.

18. Utilisation des compositions de verre telles que définies par l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour la fabrication de substrats pour écrans émissifs de type écran plasma, écran électroluminescent ou écran à cathode froide, notamment à partir d'une feuille de verre découpée dans un ruban de verre obtenu par flottage du verre sur un bain de métal fondu.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche internationale No

PCT/FR 98/00508

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C03C3/087

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 11887 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 25 avril 1996 cité dans la demande voir revendications ---	1-18
X	WO 96 01792 A (VETROTECH AG) 25 janvier 1996 voir page 4, ligne 33 - page 7, ligne 3 ---	1-7
X	DE 43 25 656 A (SCHOTT GLASWERKE) 16 février 1995 voir revendications 1,2 ---	1-8, 11-18
E	WO 98 22403 A (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD.) 28 mai 1998 voir abrégé; revendications ---	1-18
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non  
considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international  
ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de  
priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une  
autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à  
une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais  
postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la  
date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la  
technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe  
ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut  
être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité  
inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée  
ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive  
lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres  
documents de même nature, cette combinaison étant évidente  
pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 juillet 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/07/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Reedijk, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 98/00508

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9103 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 91-018129 XP000318374 &amp; JP 02 289 444 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) see abstract</p> <p>----</p>	1-18
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9703 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 97-029353 XP002068807 &amp; JP 08 290 939 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) see abstract</p> <p>-----</p>	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9611887 A	25-04-1996	FR 2725714 A	19-04-1996
		FR 2727399 A	31-05-1996
		AU 3749095 A	06-05-1996
		BR 9506412 A	09-09-1997
		CN 1140443 A	15-01-1997
		CZ 9601714 A	11-12-1996
		EP 0734356 A	02-10-1996
		FI 962434 A	12-06-1996
		HU 76866 A	29-12-1997
		JP 9507207 T	22-07-1997
		NO 962457 A	11-06-1996
		PL 314956 A	30-09-1996
		AT 166858 T	15-06-1998
		AU 3656495 A	06-05-1996
		CN 1139914 A	08-01-1997
		CZ 9601713 A	11-12-1996
		DE 69502806 D	09-07-1998
		EP 0734357 A	02-10-1996
		WO 9611888 A	25-04-1996
		HU 76865 A	29-12-1997
		JP 9507206 T	22-07-1997
WO 9601792 A	25-01-1996	CH 686304 A	29-02-1996
		AU 2667295 A	09-02-1996
		CA 2171323 A	25-01-1996
		CN 1130374 A	04-09-1996
		EP 0719241 A	03-07-1996
		ES 2088857 T	01-10-1996
		FI 961067 A	07-03-1996
		GR 96300057 T	31-10-1996
		JP 9500355 T	14-01-1997
		NO 960928 A	07-03-1996
		US 5676722 A	14-10-1997
DE 4325656 A	16-02-1995	EP 0638526 A	15-02-1995
		JP 7069669 A	14-03-1995
		US 5656558 A	12-08-1997
		US 5763343 A	09-06-1998
WO 9822403 A	28-05-1998	JP 10152337 A	09-06-1998



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No  
PCT/FR 98/00508

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9103 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 91-018129 XP000318374 &amp; JP 02 289 444 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) voir abrégé</p> <p>---</p>	1-18
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9703 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 97-029353 XP002068807 &amp; JP 08 290 939 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) voir abrégé</p> <p>-----</p>	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

L. ande Internationale No

PCT/FR 98/00508

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9611887 A	25-04-1996	FR 2725714 A	19-04-1996
		FR 2727399 A	31-05-1996
		AU 3749095 A	06-05-1996
		BR 9506412 A	09-09-1997
		CN 1140443 A	15-01-1997
		CZ 9601714 A	11-12-1996
		EP 0734356 A	02-10-1996
		FI 962434 A	12-06-1996
		HU 76866 A	29-12-1997
		JP 9507207 T	22-07-1997
		NO 962457 A	11-06-1996
		PL 314956 A	30-09-1996
		AT 166858 T	15-06-1998
		AU 3656495 A	06-05-1996
		CN 1139914 A	08-01-1997
		CZ 9601713 A	11-12-1996
		DE 69502806 D	09-07-1998
		EP 0734357 A	02-10-1996
		WO 9611888 A	25-04-1996
		HU 76865 A	29-12-1997
		JP 9507206 T	22-07-1997
WO 9601792 A	25-01-1996	CH 686304 A	29-02-1996
		AU 2667295 A	09-02-1996
		CA 2171323 A	25-01-1996
		CN 1130374 A	04-09-1996
		EP 0719241 A	03-07-1996
		ES 2088857 T	01-10-1996
		FI 961067 A	07-03-1996
		GR 96300057 T	31-10-1996
		JP 9500355 T	14-01-1997
		NO 960928 A	07-03-1996
		US 5676722 A	14-10-1997
DE 4325656 A	16-02-1995	EP 0638526 A	15-02-1995
		JP 7069669 A	14-03-1995
		US 5656558 A	12-08-1997
		US 5763343 A	09-06-1998
WO 9822403 A	28-05-1998	JP 10152337 A	09-06-1998

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

h. national Application No

PCT/FR 98/00508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C03C3/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 11887 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 25 April 1996 cited in the application see claims ---	1-18
X	WO 96 01792 A (VETROTECH AG) 25 January 1996 see page 4, line 33 - page 7, line 3 ---	1-7
X	DE 43 25 656 A (SCHOTT GLASWERKE) 16 February 1995 see claims 1,2 ---	1-8, 11-18
E	WO 98 22403 A (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD.) 28 May 1998 see abstract; claims --- -/--	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 1998

Date of mailing of the international search report

21/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A